RESIN COMPOSITION

Patent number:

JP9194719

Publication date:

1997-07-29

Inventor:

MOTAI MASAAKI; SEKIGUCHI MASAYUKI; NAGAI

HISAO

Applicant:

JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

Classification:

- international: C08L21/00; C08L23/26; C08L25/04; C08L27/12;

C08L33/04; C08L33/08; C08L51/04; C08L67/00; C08L73/00; C08L77/00; C08L79/00; C08L83/04; C08L21/00; C08L23/00; C08L25/00; C08L27/00; C08L33/00; C08L51/00; C08L67/00; C08L73/00; C08L79/00; C08L23/26; C08L25/04; C08L27/12; C08L33/08; C08L51/04; C08L67/00;

C08L77/00; C08L83/04

- european:

Application number: JP19960023052 19960117 Priority number(s): JP19960023052 19960117

Report a data error here

Abstract of JP9194719

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition having excellent heat-resistance and impact strength. SOLUTION: This resin composition is produced by compounding 100 pts.wt. of a composition composed of 30-99wt.% of a thermoplastic resin and 70-1wt.% of a polycarbodiimide with 1-300 pts.wt. of at least one kind of substance selected from polyamide elastomer, polyester elastomer, acrylic rubber, silicone rubber, fluororubber, modified polyolefin and modified rubber.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-194719

(43)公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl. ⁶		識別記号	庁内整理番号	FΙ					技術表示箇所
C08L	79/00	LQZ		C 0	8 L	79/00		LQZ	
	21/00	LBB				21/00		LBB	
	23/26	LDA				23/26		LDA	
	25/04	LEE				25/04		LEE	
	27/12	LGL				27/12		LGL	
			来音音	未請求	旅館	項の数 2	FD	(全 18 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号		特膜平8-23052		(71)	人題出	000004	178		
						日本合	成ゴム	株式会社	
(22)出顧日		平成8年(1996)1	月17日			東京都	中央区	築地2丁目11:	番24号
				(72)	発明者	馬渡	政明		
						東京都	中央区	築地2丁目11:	番24号 日本合
		•		1		成ゴム	株式会	社内	
				(72)	発明者	関口	正之		
				ŀ		東京都	中央区	築地2丁目11	番24号 日本合
						成ゴム	株式会	社内	
				(72)	発明者	永井	久男		
						東京都	中央区	薬地2丁目11	番24号 日本合
						成ゴム	株式会	灶内	
				(74)	人野分	弁理士	白井	重隆	
			·						
				<u> </u>					

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 耐熱性、衝撃強度に優れた樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A)熱可塑性樹脂30~99重量%、 および(B)ポリカルボジイミド70~1重量%の合計 量100重量部に対し、(C)ポリアミド系エラストマ ー、ポリエステル系エラストマー、アクリルゴム、シリ コーンゴム、フッ素ゴム、変性ポリオレフィンおよび変 性ゴムの群から選ばれた少なくとも1種1~300重量 部を配合してなる樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 】】 (A)熱可塑性樹脂30~99重量%、 および(B) ポリカルボジイミド70~1 重量%の合計 量100重量部に対し、(C)ポリアミド系エラストマ ー、ポリエステル系エラストマー、アクリルゴム、シリ コーンゴム、フッ素ゴム、変性ポリオレフィンおよび変 性ゴムの群から選ばれた少なくとも1種1~300重量 部を配合してなる樹脂組成物。

【請求項2】 (B)成分を(A)~(C)成分の溶融 混練り中に硬化させてなる請求項1記載の樹脂組成物。 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、衝撃強さ に優れた樹脂組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】ABS樹脂、AS樹脂、HIPSなどの (ゴム強化) スチレン系樹脂、ナイロン6、ナイロン 6, 6などのポリアミド樹脂、ポリエチレン、ポリプロ ピレンなどのポリオレフィン系樹脂などの熱可塑性樹脂 は、電気・電子分野、〇A・家電分野、自動車分野、建 20 材・住宅設備分野、そのほか幅広い分野に使用されてい る。従来、これらの熱可塑性樹脂の耐熱性を向上させる ために、ガラス繊維やマイカなどの種々の無機充填材を 配合する方法が採用されている。しかしながら、これら の使用により耐熱性は向上するが、耐衝撃性が低下する という問題がある。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技 術の課題を背景になされたもので、耐熱性および衝撃強 さに優れた樹脂組成物を提供することを目的とする。 [0004]

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)熱可塑 性樹脂30~99重量%、および(B) ポリカルボジイ ミド70~1重量%の合計量100重量部に対し、

(C) ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラ ストマー、アクリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴ ム、変性ポリオレフィンおよび変性ゴムの群から選ばれ た少なくとも1種1~300重量部を配合してなる樹脂 組成物を提供するものである。

[0005]

【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物において、 (A) 成分としては、公知の熱可塑性樹脂を何ら制限な く使用することができる。この(A)熱可塑性樹脂とし ては、例えばABS樹脂、AS樹脂、HIPS、PS、 MBS、MS、AES、AASなどの(ゴム強化)スチ レン系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテ ン-1、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エ チレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)などの ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド樹脂、熱可塑性ポリ エステル樹脂、ポリカーボネート系樹脂、全芳香族ポリ 50 フタレートなどが挙げられ、なかでも、PBT、PET

エステル、PPS樹脂、LCP、塩化ビニル系樹脂(P VC)、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、 (変性) ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオキシメチ レン(POM)、ポリメチルメタクリレート(PMM A)、ポリウレタン、尿素樹脂など挙げられる。とれら の(A)熱可塑性樹脂は、1種単独で使用することも、 あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0006】 ことで使用されるポリアミド樹脂として は、通常、一般式

10 H, $N - (CH_2) \times -NH_2$

(式中、xは4~12の整数を示す。)で表される線状 ジアミンと、一般式

 HO_2 $C-(CH_2)$ $y-CO_2$ H

(式中、yは2~12の整数を示す。)で表される線状 ジカルボン酸との重縮合によって製造されるものなどが 使用できる。

【0007】これらのポリアミド樹脂の好ましい例とし ては、ナイロン6、6、ナイロン6、9、ナイロン6、 10、ナイロン6、12、ナイロン6、ナイロン12、 ナイロン11、ナイロン4、6などが挙げられる。ま た、ナイロン6/6, 6、ナイロン6/6, 10、ナイ ロン6/12、ナイロン6/6、12、ナイロン6/ 6,6/6,10、ナイロン6/6,6/12などの共 重合ポリアミド類も使用できる。

[0008] $\pm c$, + 1006/6, T(T; + 1009)ル酸成分)、テレフタル酸、イソフタル酸のような芳香 族ジカルボン酸とメタキシリレンジアミン、あるいは脂 環族ジアミンから得られる半芳香族ポリアミド類、メタ キシリレンジアミンと上記線状ジカルボン酸から得られ 30 るポリアミド類、ポリエステルアミドなどを用いること もできる。なお、ポリアミド樹脂は、単独でもよく、ま た2種以上を併用することもできる。

【0009】熱可塑性ポリエステル樹脂としては、芳香

族ジカルボン酸またはそのエステルもしくはエステル形 成誘導体と、ジオールとを、公知の方法により重縮合さ せて得られるものなどが挙げられる。上記芳香族ジカル ボン酸の例としては、ナフタレン-2,6-ジカルボン 酸などのナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソ フタル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、アジピン酸、セバ 40 シン酸などが挙げられ、これらのエステル形成誘導体 も、熱可塑性ポリエステル樹脂に用いられる。上記ジオ ールの例としては、エチレングリコール、1.4-ブタ ンジオール、1,6-ヘキサンジオールなどの2~6個 の炭素原子を有するポリメチレングリコール、または 1, 4-シクロヘキサンジオール、ビスフェノールA、 およびこれらのエステル形成誘導体が挙げられる。

【0010】熱可塑性ポリエステル樹脂の具体例として は、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリプチ レンテレフタレート (PBT)、ビスフェノールAイソ が好ましい。これらの熱可塑性ポリエステル樹脂は、1 種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して 用いることもできる。

【0011】(A)成分に用いられる好ましい熱可塑性 樹脂は、上記ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド樹脂、 熱可塑性ポリエステル樹脂、変性ポリフェニレンエーテ ル、ポリカーボネート、(ゴム強化)スチレン系樹脂で あり、さらに好ましくはポリオレフィン系樹脂、(ゴム 強化)スチレン系樹脂であり、特に好ましくは(ゴム強 化) スチレン系樹脂である。

【0012】本発明の樹脂組成物の(A)成分として特 に好ましく用いられる (ゴム強化) スチレン系樹脂は、 ゴム状重合体の存在下または非存在下に、芳香族ビニル 化合物または芳香族ビニル化合物および芳香族ビニル化 合物と共重合可能な他のビニル系単量体からなる単量体 成分を重合してなる (グラフト) 重合体である。

【0013】 ここで使用されるゴム状重合体としては、 例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、ブチルゴム、 スチレン-ブタジエン共重合体(スチレン含量5~60 重量%が好ましい)、スチレン-イソプレン共重合体、 アクリロニトリルーブタジエン共重合体、エチレンーα -オレフィン系共重合体、エチレン-α-オレフィン-ポリエン共重合体、シリコーンゴム、アクリルゴム、ブ タジエン- (メタ) アクリル酸エステル共重合体、スチ レンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーイソブ レンブロック共重合体、スチレン-ブタジエンブロック 共重合体、水素化スチレンーブタジエンブロック共重合 体、水素化ブタジエン系重合体、エチレン系アイオノマ ーなどが挙げられる。

共重合体、スチレン - イソプレンブロック共重合体に は、AB型、ABA型、テーパー型、ラジアルテレブロ ック型の構造を有するものなどが含まれる。また、上記 水素化ブタジエン系重合体には、上記ブロック共重合体 の水素化物のほかに、スチレンブロックとスチレンーブ タジエンランダム共重合体のブロック体の水素化物、ポ リブタジエン中の1、2-ビニル結合含量が20重量% 以下のブロックと、1,2-ビニル結合含量が20重量 %を超えるポリブタジエンブロックからなる重合体の水 素化物などが含まれる。これらのゴム状重合体は、1種 40 単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用 いることもできる。

【0015】なお、(ゴム強化)スチレン系樹脂として は、耐衝撃性の面から、ゴム状重合体の存在下に得られ るゴム強化スチレン系樹脂、またはゴム状重合体の存在 下に得られるゴム強化スチレン系樹脂とゴム状重合体の 非存在下に重合して得られるスチレン系樹脂との混合物 を使用することが好ましい。

【0016】(ゴム強化)スチレン系樹脂に使用される

チレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジ ビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルスチレン、N, N -ジエチル-p-アミノエチルスチレン、N, N-ジエ チルーp-アミノメチルスチレン、ビニルピリジン、ビ ニルキシレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレ ン、モノプロモスチレン、ジプロモスチレン、フルオロ スチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレンなどが挙 げられ、特にスチレン、α-メチルスチレンが好まし い。これらの芳香族ビニル化合物は、単独であるいは2 10 種以上混合して用いられる。芳香族ビニル化合物の使用 量は、単量体成分中に好ましくは20~100重量%、 さらに好ましくは30~90重量%、特に好ましくは4 0~80重量%であり、20重量%未満では充分な成形 加工性が得られない。

【0017】また、他のビニル系単量体としては、アク リロニトリル、メタクリロニトリルなどシアン化ビニル 化合物:メチルアクリレート、エチルアクリレート、プ ロビルアクリレート、ブチルアクリレート、アミノアク リレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレー 20 ト、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシル アクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルア クリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレ ートなどのアクリル酸エステル: メチルメタクリレー ト、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、 ブチルメタクリレート、アミノメタクリレート、ヘキシ ルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチ ルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレ ート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリ レート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレ 【0014】なお、上記スチレン-ブタジエンブロック 30 ートなどのメタクリル酸エステル;無水マレイン酸、無 水イタコン酸、無水シトラコン酸などの不飽和酸無水 物;アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和酸;マレイ ミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、 N- (p-メチルフェニル) マレイミド、N-フェニル マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどの α . β-不飽和ジカルボン酸のイミド化合物; グリシジルメ タクリレート、アリルグリシジルエーテルなどのエポキ シ基含有不飽和化合物;アクリルアミド、メタクリルア ミドなどの不飽和カルボン酸アミド; アクリルアミン、 メタクリル酸アミノメチル、メタクリル酸アミノエーテ ル、メタクリル酸アミノプロピル、アミノスチレンなど のアミノ基含有不飽和化合物;3-ヒドロキシ-1-プ ロペン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒド ロキシー2-ブテン、トランス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、3-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロペン、 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエ チルメタクリレート、ヒドロキシスチレンなどの水酸基 含有不飽和化合物;ビニルオキサゾリンなどのオキサゾ リン基含有不飽和化合物などが挙げられる。これらの他 芳香族ビニル化合物としては、スチレン、t-ブチルス 50 のビニル系単量体は、1種単独で使用することも、ある

いは2種以上を混合して用いることもできる。

【0018】なお、芳香族ビニル化合物と α , β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物との(グラフト)重合体において、上記芳香族ビニル化合物と上記不飽和酸無水物との共重合体を、後イミド化(完全または部分)したものも、本発明の(ゴム強化)スチレン系樹脂に含まれる。これらの他のビニル系単量体の使用量は、単量体成分中に好ましくは80~0重量%、さらに好ましくは70~10重量%、特に好ましくは60~20重量%である。

【0019】好ましい(ゴム強化)スチレン系樹脂としては、ゴム状重合体の存在下に、芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物、さらに必要に応じて共重合可能な他のビニル系単量体を重合してなるゴム強化スチレン系樹脂と、芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物、さらに必要に応じて共重合可能な他のビニル系単量体からなるスチレン系樹脂を併用したものが挙げられる

【0020】また、本発明の官能基含有(ゴム強化)スチレン系樹脂は、上記(A)成分の(ゴム強化)スチレン系樹脂の共重合成分中で、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、不飽和酸無水物、不飽和酸、エポキシ基含有不飽和化合物、不飽和カルボン酸アミド、アミノ基含有不飽和化合物、水酸基含有不飽和化合物、およびオキサゾリン基含有不飽和化合物の群から選ばれた少なくとも1種の官能基含有ビニル系単量体を共重合したものが挙げられる。官能基含有(ゴム強化)スチレン系樹脂中の官能基含有ビニル系単量体の使用量は、単量体成分中に0.1~30重量%が好ましい。また、官能基含有(ゴム強化)スチレン系樹脂は、(A)成分中に1重量%以上配合するととが好ましい。

【0021】 これらの官能基含有ビニル系単量体を併用すると、(B) ボリカルボジイミドの分散性を向上させ、なおかつボリカルボジイミドと強固な界面を形成し、耐熱性および耐衝撃性が一段と向上する。特に、水酸基含有不飽和化合物、不飽和酸の使用は、流動性および成形品表面外観が向上するため好ましい。また、エボキシ基含有不飽和化合物、アミノ基含有不飽和化合物、オキサゾリン基含有不飽和化合物の使用は、リブ強度、ウエルド強度が向上するため好ましい。

【0022】なお、ゴム強化スチレン系樹脂中の好ましいゴム状重合体の量は、溶融粘度および耐衝撃性の面から、好ましくは $5\sim80$ 重量%、さらに好ましくは $10\sim70$ 重量%、特に好ましくは $20\sim55$ 重量%である。また、ゴム強化スチレン系樹脂中のゴム状重合体の分散粒子の平均粒径は、溶融粘度および耐衝撃性の面から、好ましくは $0.05\sim30\mu$ mである。

【0023】本発明の(A)成分に用いられる(ゴム強化)スチレン系樹脂は、ゴム状重合体の存在下または非存在下に、芳香族ビニル化合物を主成分とする単量体成 50

5

分を乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合などでラジカル (グラフト) 重合を行い、製造することができる。好ましくは、乳化重合である。この際、乳化重合には、重合開始剤、連鎖移動剤 (分子量調節剤)、乳化剤、水などが用いられる。なお、以上の単量体あるいは単量体成分は、反応系に一括または連続的に添加することができる。

【0024】重合開始剤としては、クメンヒドロキシバ ーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオ 10 キサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイドなどで 代表される有機ハイドロバーオキサイド類と含糖ビロリ ン酸処方、スルホキシレート処方などで代表される還元 剤との組み合わせによるレドックス系、あるいは過硫酸 塩、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキ サイドなどの過酸化物が使用される。好ましくは、油溶 性開始剤であり、クメンハイドロパーオキサイド、ジイ ソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、パラメン タンハイドロバーオキサイドと含糖ピロリン酸処方、ス ルホキシレート処方などで代表される還元剤との組み合 20 わせによるレドックス系がよい。また、上記油溶性開始 剤と水溶性開始剤とを組み合わせてもよい。組み合わせ る場合の水溶性開始剤の添加比率は、全添加量の好まし く50重量%以下、さらに好ましく25重量%以下であ る。さらに、重合開始剤は、重合系に一括または連続的 に添加することができる。重合開始剤の使用量は、単量 体成分に対し、通常、0.1~1.5重量%、好ましく は0.2~0.7重量%である。

【0025】また、連鎖移動剤としては、オクチルメルカプタン、nードデシルメルカプタン、tードデシルメルカプタン、nーへキサデシルメルカプタン、nーテトラデシルメルカプタン、tーテトラデシルメルカプタン、tーテトラデシルメルカプタンなどのメルカプタン類、テトラエチルチウラムスルフィド、四塩化炭素、臭化エチレンおよびペンタフェニルエタンなどの炭化水素類、またはアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2ーエチルへキシルチオグリコレート、αーメチルスチレンのダイマーなどが挙げられる。これらの連鎖移動剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。連鎖移動剤の使用方法は、一括添加、分割添加、または連続添加のいずれの方法でも差し支えない。連鎖移動剤の使用量は、単量体成分に対し、通常、0.05~2.0重量%程度である。

【0026】乳化剤としては、アニオン性界面活性剤、 ノニオン性界面活性剤、および両性界面活性剤が挙げられる。とのうち、アニオン性界面活性剤としては、例え ば高級アルコールの硫酸エステル、アルキルベンゼンス ルホン酸塩、脂肪酸スルホン酸塩、リン酸系、脂肪酸塩 などが挙げられる。また、ノニオン性界面活性剤として は、通常のボリエチレングリコールのアルキルエステル 型、アルキルエーテル型、アルキルフェニルエーテル型

などが用いられる。さらに、両性界面活性剤としては、 アニオン部分としてカルボン酸塩、硫酸エステル塩、ス ルホン酸塩、リン酸エステル塩を、カチオン部分として アミン塩、第4級アンモニウム塩などを持つものが挙げ られる。乳化剤の使用量は、単量体成分に対し、通常、 0.3~5.0重量%程度である。

【0027】なお、(ゴム強化)スチレン系樹脂は、重 合温度10~120℃、好ましくは30~110℃の条 件下で乳化重合することが望ましい。

【0028】また、ゴム強化スチレン系樹脂のグラフト 率は、好ましくは5~150重量%、さらに好ましくは 10~150重量%である。グラフト率が5重量%未満 では、ゴム成分の添加効果が充分発揮されず、充分な衝 撃強さが得られない。一方、150重量%を超えると、 成形加工性が低下する。 ととで、グラフト率(重量%) は、ゴム強化スチレン系樹脂 1 g 中のゴム成分重量を x、メチルエチルケトン不溶分重量をyとすると、次式 により求められた値である。

グラフト率(重量%) = $((y-x)/x) \times 100$ 【0029】また、(ゴム強化)スチレン系樹脂の分子 20 量は、極限粘度〔η〕 (メチルエチルケトン可溶分、3 0°C) が好ましくは0.3~2.0d1/gである。と の極限粘度〔n〕が0.3d1/g未満であると、剛性 と衝撃強さとの高い物性バランスが得られず、一方2. 0 d 1/gを超えると成形加工性が低下する。

【0030】なお、(グラフト)重合する際、単量体成 分を2種以上使用する場合、その好ましい組み合わせ は、以下のとおりである。

- (1) 芳香族ビニル化合物/シアン化ビニル化合物
- ル
- (3) 芳香族ビニル化合物/シアン化ビニル化合物/ (メタ) アクリル酸エステル
- (4) 芳香族ピニル化合物 $/\alpha$, β 不飽和ジカルボン 酸のイミド化合物
- (5) 芳香族ビニル化合物/シアン化ビニル化合物/ α. β-不飽和ジカルボン酸のイミド化合物
- (6) 芳香族ビニル化合物/(メタ) アクリル酸エステ ル/α, β-不飽和ジカルボン酸のイミド化合物
- 飽和酸無水物
- (8) 芳香族ビニル化合物/(メタ) アクリル酸エステ ル/不飽和酸無水物
- (9) 芳香族ピニル化合物/シアン化ピニル化合物/ (メタ) アクリル酸エステル/不飽和酸無水物
- (10) 芳香族ビニル化合物/α,β-不飽和ジカルボ ン酸のイミド化合物/不飽和酸無水物
- (11) 芳香族ビニル化合物/シアン化ビニル化合物/ 水酸基含有不飽和化合物
- (12) 芳香族ビニル化合物/シアン化ビニル化合物/ 50 シアネート、エチレンジイソシアネート、テトラメチレ

エポキシ基含有不飽和化合物

(13) 芳香族ビニル化合物/シアン化ビニル化合物/ オキサゾリン基含有不飽和化合物

上記組み合わせ中、(ゴム状重合体にグラフトしたグラ フト鎖中に) 芳香族ビニル化合物に由来する単位が、1 ~100重量%、好ましくは10~90重量%占めると とが好ましい。

【0031】次に、本発明の(B)成分として用いられ るポリカルボジイミドについて、以下に説明する。ポリ カルボジイミドは、一般式(1)

 $-N = C = N - R^{1} - \cdot \cdot \cdot \cdot (1)$

〔ただし、一般式(I)中、R1 は2価の有機基を示 す〕で表される繰り返し単位を有する。

【0032】ポリカルボジイミドの合成法は特に限定さ れるものではないが、例えば有機ポリインシアネート を、イソシアネート基のカルボジイミド化反応を促進す る触媒(以下「カルボジイミド化触媒」ともいう)の存 在下で反応させることにより、ポリカルボジイミドを合 成することができる。

【0033】とのポリカルボジイミドの合成に用いられ る有機ポリイソシアネートとしては、有機ジイソシアネ ートが好ましい。このような有機ジイソシアネートとし ては、例えばフェニレン-1,3-ジイソシアネート、 フェニレン-1, 4-ジイソシアネート、1-メトキシ フェニレン-2, 4-ジイソシアネート、1-メチルフ ェニレン-2、4-ジイソシアネート、2、4-トリレ ンジイソシアネート、2、6-トリレンジイソシアネー ト、1、3-キシリレンジイソシアネート、1、4-キ シリレンジイソシアネート、ピフェニレンー4、4′-(2) 芳香族ビニル化合物/(メタ) アクリル酸エステ 30 ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシビフェニレン -4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルビ フェニレン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニル メタン-2,4′-ジイソシアネート、ジフェニルメタ ン-4, 4' -ジイソシアネート、3, 3' -ジメトキ シジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、 3, 3′ージメチルジフェニルメタンー4, 4′ージイ ソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネー ト、シクロブチレン-1、3-ジイソシアネート、シク ロベンチレンー1、3-ジイソシアネート、シクロヘキ (7) 芳香族ピニル化合物/シアン化ビニル化合物/不 40 シレン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキシレン - 1 , 4 - ジイソシアネート、1 - メチルシクロヘキシ レン-2, 4-ジイソシアネート、1-メチルシクロへ キシレン-2,6-ジイソシアネート、1-イソシアネ ートー3, 3, 5ートリメチルー5ーイソシアネートメ チルシクロヘキサン、シクロヘキサン-1,3-ビス (メチルイソシアネート)、シクロヘキサン-1,4-ピス(メチルイソシアネート)、イソホロンジイソシア ネート、ジシクロヘキシルメタン-2,4′-ジイソシ アネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4′-ジイソ

10

ン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、ドデカメチレン-1,12-ジ イソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステ ルなどや、これらの有機ジイソシアネートの化学量論的 過剰量と2官能性活性水素含有化合物との反応により得 られる両末端イソシアネートプレポリマーなどを挙げる ことができる。これらの有機ジイソシアネートは、1種 単独で使用するととも、あるいは2種以上を混合して用 いるとともできる。

ともに使用される他の有機ポリイソシアネートとして は、例えばフェニルー1,3,5-トリイソシアネー ト、ジフェニルメタン-2,4,4′-トリイソシアネ ート、ジフェニルメタン-2、5、4′-トリイソシア ネート、トリフェニルメタン-2,4',4"-トリイ ソシアネート、トリフェニルメタン-4,4',4"-トリイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4, 2′, 4′ーテトライソシアネート、ジフェニルメタン −2, 5, 2′, 5′ −テトライソシアネート、シクロ キサン-1,3,5-トリス(メチルイソシアネー ト)、3,5-ジメチルシクロヘキサン-1,3,5-トリス(メチルイソシアネート)、1,3,5ートリメ チルシクロヘキサンー1,3,5-トリス(メチルイソ シアネート)、ジシクロヘキシルメタン-2,4,2' -トリイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-2, 4、4′-トリインシアネートなどの3官能以上の有機 ボリイソシアネートや、これらの3官能以上の有機ポリ イソシアネートの化学量論的過剰量と2官能以上の多官 能性活性水素含有化合物との反応により得られる末端イ 30 ソシアネートプレポリマーなどを挙げることができる。 【0035】上記他の有機ポリイソシアネートは、1種 単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用 いることもでき、その使用量は、有機ジイソシアネート 100重量部当り、通常、0~40重量部、好ましくは 0~20重量部である。

【0036】さらに、ポリカルボジイミドの合成に際し ては、必要に応じて有機モノイソシアネートを添加する ととにより、有機ポリイソシアネートが上記他の有機ポ ジイミドの分子量を適切に規制することができ、また有 機ジイソシアネートを有機モノイソシアネートと併用す ることにより、比較的低分子量のポリカルボジイミドを 得ることができる。

【0037】とのような有機モノイソシアネートとして は、例えばメチルイソシアネート、エチルイソシアネー ト、n-プロピルイソシアネート、n-プチルイソシア ネート、ラウリルイソシアネート、ステアリルイソシア ネートなどのアルキルモノイソシアネート類、シクロへ キシルイソシアネート、4-メチルシクロヘキシルイソ 50 ミドを溶解し得るものであればよく、例えば1,1-ジ

シアネート、2、5-ジメチルシクロヘキシルイソシア ネートなどのシクロアルキルモノイソシアネート類、フ ェニルイソシアネート、oートリルイソシアネート、m ートリルイソシアネート、pートリルイソシアネート、 2-メトキシフェニルイソシアネート、4-メトキシフ ェニルイソシアネート、2-クロロフェニルイソシアネ ート、4-クロロフェニルイソシアネート、2-トリフ ルオロメチルフェニルイソシアネート、4-トリフルオ ロメチルフェニルイソシアネート、ナフタレン-1-イ 【0034】また、場合により有機ジイソシアネートと 10 ソシアネートなどのアリールモノイソシアネート類を挙 げることができる。

> 【0038】とれらの有機モノイソシアネートは、1種 単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用 いることもでき、その使用量は、ポリカルボジイミドの 所望の分子量、上記他の有機ポリイソシアネートの有無 などにより変わるが、全有機ポリイソシアネート成分1 00重量部当り、0~40重量部、好ましくは0~20 重量部である。

【0039】また、カルボジイミド化触媒としては、例 ヘキサン-1,3,5-トリイソシアネート、シクロへ20 えば1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、1 -フェニル-3-メチル-2-ホスホレン-1-オキシ ド、1-フェニル-2-ホスホレン-1-スルフィド、 1-フェニル-3-メチル-2-ホスホレン-1-スル フィド、1-エチル-2-ホスホレン-1-オキシド、 1-エチル-3-メチル-2-ホスホレン-1-オキシ ド、1-エチル-2-ホスホレン-1-スルフィド、1 -エチル-3-メチル-2-ホスホレン-1-スルフィ ド、1-メチル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-メチルー3-メチルー2-ホスホレン-1-オキシド、 1-メチル-2-ホスホレン-1-スルフィド、1-メ チルー3ーメチルー2ーホスホレンー1ースルフィド や、これらの3-ホスホレン異性体などのホスホレン化 合物、ペンタカルボニル鉄、ノナカルボニル二鉄、テト ラカルボニルニッケル、ヘキサカルボニルタングステ ン、ヘキサカルボニルクロムなどの金属カルボニル錯 体、ベリリウム、アルミニウム、ジルコニウム、クロ ム、鉄などの金属のアセチルアセトン錯体、トリメチル ホスフェート、トリエチルホスフェート、トリイソプロ ピルホスフェート、トリーt-ブチルホスフェート、ト リイソシアネートを含有する場合、得られるポリカルボ 40 リフェニルホスフェートなどのリン酸エステルなどを挙 げるととができる。

> 【0040】上記カルボジイミド化触媒は、1種単独で 使用することも、あるいは2種以上を混合して用いるこ ともできる。との触媒の使用量は、全有機イソシアネー ト成分100重量部当り、通常、0.001~30重量 部、好ましくは0.01~10重量部である。

> 【0041】ポリカルボジイミドの合成反応は、無溶媒 下でも、適当な溶媒中でも実施することができる。上記 溶媒としては、合成反応中の加熱によりポリカルボジイ

12

11

クロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、 1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 2, 2 ーテトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサク ロロエタン、1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジク ロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチ レン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジ クロロベンゼン、p - ジクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、トリクロロメチルベンゼンなどの ハロゲン化炭化水素系溶媒、ジオキサン、アニソール、 テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジエチレン グリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジ エチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエー テル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチ レングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコ ールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブ ロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエー テル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルなど のエーテル系溶媒、シクロヘキサノン、2-アセチルシ クロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、3-メ 20 チルシクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、 シクロヘプタノン、1-デカロン、2-デカロン、2、 4-ジメチル-3-ペンタノン、4,4-ジメチル-2 ーペンタノン、2ーメチルー3ーヘキサノン、5ーメチ ルー2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノ ン、4-ヘプタノン、2-メチル-3-ヘプタノン、5 ーメチル-3-ヘプタノン、2,6-ジメチル-4-ヘ プタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、2-ノナ ノン、3-ノナノン、5-ノナノン、2-デカノン、3 ーデカノン、4 ーデカノンなどのケトン系溶媒、ベンゼ 30 ン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなど⁴ の芳香族炭化水素系溶媒、N-メチル-2-ピロリド ン、N-アセチル-2-ピロリドン、N-ベンジル-2 ーピロリドン、N-メチル-3-ピロリドン、N-アセ チル-3-ピロリドン、N-ベンジル-3-ピロリド ン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジェチルホルムアミド、アセトアミド、N, N-メ チルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N ーメチルプロピオンアミドなどのアミド系溶媒、ジメチ ルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒、2-メト キシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテー ト、2-プロポキシエチルアセテート、2-ブトキシエ チルアセテート、2-フェノキシエチルアセテート、ジ エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジ エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジ エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、 ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートな どのアセテート系溶媒を挙げることができる。これらの

を混合して用いることもできる。

【0042】ポリカルボジイミドの合成において、溶媒は、全有機イソシアネート成分の濃度が、通常、0.5~60重量%、好ましくは5~50重量%となる割合で使用される。全有機イソシアネート成分の濃度が低すぎると、反応速度が遅くなり、生産性が低下し、一方濃度が高すぎると、生成されるポリカルボジイミドが合成反応中にゲル化する恐れがある。

【0043】ポリカルボジイミドの合成反応の温度は、 10 有機イソシアネート成分やカルボジイミド化触媒の種類 に応じて適宜選定されるが、通常、20~200℃であ る。ポリカルボジイミドの合成反応に際して、有機イソ シアネート成分は、反応前に全量添加しても、あるいは その一部または全部を反応中に、連続的あるいは段階的 に添加してもよい。

[0044]また、イソシアネート基と反応し得る化合物を、ポリカルボジイミドの合成反応の初期から後期に至る適宜の反応段階で添加して、ポリカルボジイミドの末端イソシアネート基を封止し、得られるポリカルボジイミドの分子量を調節することもでき、またポリカルボジイミドの分子量を所定値に規制することもできる。このようなイソシアネート基と反応し得る化合物としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロバノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ベンジルアミンなどのアミン類を挙げることができる。

【0045】以上のようにして合成されたボリカルボジィミドは、必要に応じて溶液から分離される。この場合、ボリカルボジイミドの分離法としては、例えばボリカルボジイミド溶液を、該ボリカルボジイミドに対して不活性な非溶媒中に添加し、生じた沈澱物あるいは油状物を、ろ過またはデカンテーションにより分離・採取する方法、得られるボリカルボジイミドの合成に用いた溶媒に対する温度による溶解度変化を利用して分離・採取する方法、すなわち合成直後は該溶媒に溶解しているボリカルボジイミドが系の温度を下げることにより析出する場合、その懸ったの温度を下げることにより析出する場合、その懸ったの過により分離・採取する方法などを挙げることができ、さらにこれらの分離・採取方法を適宜組み合わせて行なうこともできる。

【0046】本発明におけるポリカルボジイミドのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めたポリスチレン換算数平均分子量(Mn)は、通常、 $400\sim500$,000、好ましくは1,000~200,000、さらに好ましくは2,000~100,000である。

ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートな 【0047】本発明において、(B)成分として使用さ どのアセテート系溶媒を挙げることができる。これらの れるポリカルボジイミドは、必要に応じてグラフト反応 溶媒は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上 50 性基とカルボン酸無水物基とを含有する化合物(以下

「反応性化合物」ともいう)の1種以上をグラフトさせ た樹脂(以下「変性ポリカルボジイミド」ともいう)、 あるいはこの変性ポリカルボジイミドおよび/または未 変性ポリカルボジイミドにエポキシ化合物を併用したも のを使用することで、硬化特性が改善され、また得られ る本発明の樹脂組成物の剛性が向上し、さらに無機充填 材使用時の耐衝撃性が一段と向上する。

13

【0048】ここで、変性ポリカルボジイミドの合成に 使用される反応性化合物は、グラフト反応性基とカルボ ン酸無水物基とを有する化合物であり、芳香族化合物、 脂肪族化合物、あるいは脂環式化合物であることができ る。このうち、脂環式化合物は、炭素環式化合物でも複 素環式化合物でもよい。反応性化合物におけるグラフト 反応性基とは、ポリカルボジイミドと反応して、カルボ ン酸無水物基を有する反応性化合物の残基がグラフトし た変性ポリカルボジイミドをもたらす基を意味する。と のようなグラフト反応性基としては、活性水素を有する 官能基であればよく、例えばカルボキシル基または第1 級もしくは第2級のアミノ基を挙げることができる。と の反応性化合物において、グラフト反応性基は同一また は異なる基が1個以上存在することができ、またカルボ ン酸無水物基は1個以上存在することができる。

【0049】とのような反応性化合物としては、例えば トリメリット酸無水物、ベンゼン-1,2,3-トリカ ルボン酸無水物、ナフタレン-1,2,4-トリカルボ ン酸無水物、ナフタレン-1,4,5-トリカルボン酸 無水物、ナフタレン-2,3,6-トリカルボン酸無水 物、ナフタレン-1,2,8-トリカルボン酸無水物、 4-(4-カルボキシベンゾイル)フタル酸無水物、4 (4-カルボキシフェニル)フタル酸無水物、4-(4-カルボキシフェノキシ) フタル酸無水物などの芳 香族トリカルボン酸無水物類、ピロメリット酸一無水物 モノメチルエステル、3,3',4,4'-ベンゾフェ ノンテトラカルボン酸一無水物モノメチルエステル、 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸一無 水物モノメチルエステルなどの芳香族テトラカルボン酸 一無水物モノアルキルエステル類、3-カルボキシメチ ルグルタル酸無水物、ブタン-1,2,4-トリカルボ ン酸-1, 2-無水物、プロペン-1, 2, 3-トリカ ルボン酸-1,2-無水物などの脂肪族トリカルボン酸 40 無水物類、3-アミノ-4-シアノ-5-メチルフタル 酸無水物、3-アミノ-4-シアノ-5,6-ジフェニ ルフタル酸無水物、3-メチルアミノ-4-シアノ-5 ーメチルフタル酸無水物、3-メチルアミノ-4-シア ノー5,6-ジフェニルフタル酸無水物などのアミノ芳 香族ジカルボン酸無水物類、アミノコハク酸無水物、4 -アミノ-1, 2-ブタンジカルボン酸無水物、4-ア ミノヘキサヒドロフタル酸無水物、N-メチルアミノコ ハク酸無水物、4-メチルアミノ-1,2-ブタンジカ ルボン酸無水物、4-メチルアミノヘキサヒドロフタル 50 ~1,000,000、好ましくは1,000~40

酸無水物などのアミノ脂肪族ジカルボン酸無水物類を挙 げることができる。これらの反応性化合物のうち、特に トリメリット酸無水物が好ましい。上記反応性化合物 は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混 合して用いることもできる。

【0050】変性ポリカルボジイミドは、上記一般式 (1)で表される繰り返し単位を有するポリカルボジイ ミドに、反応性化合物の少なくとも1種を、適当な触媒 の存在下、あるいは不存在下で、適宜温度でグラフト (以下「変性反応」ともいう) させることによって、合 成することができる。この場合、ポリカルボジイミド は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混 合して用いることもできる。

【0051】変性反応における反応性化合物の使用量 は、ポリカルボジイミドや該化合物の種類、樹脂組成物 の用途などに応じて適宜調節されるが、ボリカルボジイ ミドの上記一般式(I)で表される繰り返し単位1モル ・に対し、反応性化合物中のグラフト反応性基が0.01 ~1 モル、好ましくは0.02~0.8モルとなるよう に使用する。この場合、グラフト反応性基の割合が0. 01モル未満では、ポリカルボジイミドを硬化させるの に長時間の加熱が必要となり、一方1モルを超えると、 ポリカルボジイミド本来の特性が損なわれる恐れがあ る。上記変性反応において、反応性化合物のグラフト反 応性基とポリカルボジイミドの一般式(I)で表される 繰り返し単位との反応は、定量的に進行し、該化合物の 使用量に見合うグラフト反応が達成される。

【0052】変性反応は、無溶媒下でも実施することが できるが、適当な溶媒中で実施することが好ましい。こ 30 のような溶媒は、ポリカルボジイミドおよび反応性化合 物に対して不活性であり、かつこれらを溶解し得る限 り、特に限定されるものではない。この溶媒としては、 ボリカルボジイミドの合成に使用される上記エーテル系 溶媒、アミド系溶媒、ケトン系溶媒、芳香族炭化水素系 溶媒、非プロトン性極性溶媒などを挙げることができ る。これらの溶媒は、1種単独で使用することも、ある いは2種以上を混合して用いることもできる。また、変 性反応にポリカルボジイミドの合成時に使用された溶媒 が使用できるときは、その合成により得られるポリカル ボジイミド溶液をそのまま使用することもできる。

【0053】変性反応における溶媒の使用量は、反応原 料の合計100重量部あたり、通常、10~10,00 ○重量部、好ましくは50~5,000重量部である。 変性反応の温度は、ポリカルボジイミドおよび反応性化 合物の種類に応じて適宜選定されるが、通常、100℃ 以下、好ましくは-10~+80℃である。以上のよう にして得られる変性ポリカルボジイミドのゲルバーミエ ーションクロマトグラフィー (GPC) により求めたポ リスチレン換算数平均分子量 (Mn)は、通常、500

0.000、さらに好ましくは $2.000\sim200.0$

【0054】以上のようにして得られる変性ポリカルボジイミドは、通常、溶液から分離して使用される。その合成時に溶液として得られる変性ポリカルボジイミドを溶媒から分離する方法としては、上述したポリカルボジイミドの分離法と同様の方法を挙げることができる。

【0055】本発明における変性ポリカルボジイミドは、反応性化合物中のグラフト反応性基がポリカルボジイミドの繰り返し単位(-N=C=N-R¹-)と反応 10して、該化合物のカルボン酸無水物基を有する残基がグラフトした構造を有するものであり、変性反応前のポリカルボジイミドとは本質的に異なる構造を有するものである。そのため、変性ポリカルボジイミドは、変性反応前のポリカルボジイミドとはその性状が異なっており、後述するエポキシ化合物と混合して加熱することにより、変性ポリカルボジイミド中のカルボン酸無水物基の作用によって硬化触媒を用いなくても、通常、100~350℃、好ましくは150~300℃の温度で容易に硬化する特性を有する。 20

【0056】本発明の(B)成分のポリカルボジイミドに使用されるエポキシ化合物は、分子中にエポキシ基を1個以上有する化合物であり、エポキシ基以外の官能基を有していてもよく、またその分子量は、特に限定されないが、例えば70~20,000である。このようなエポキシ化合物としては、例えばグリシドール、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、3,4ーエポキシシクロヘキシルアクリレート、3,4ーエポキシシクロヘキシルメタクリレートや、各種エポキシ樹脂などを挙げることができる。また、エポキシ化合物中の一部が、ハロゲン原子と置換されたものも、好ましく使用される。

【0057】好ましいエポキシ化合物は、エポキシ樹脂であり、その例としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などに代表されるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂類、グリシジルエステル型エポキシ樹脂類、大香族グリシジルアミン型エポキシ樹脂類、脂環式エポキシ樹脂類、複素環式エポキシ樹脂類、液状ゴム変性エポキシ樹脂類などを挙げることができる。

【0058】上記エポキシ化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。その使用量は、ポリカルボジイミド100重量部あたり、通常、5~500重量部、好ましくは10~300重量部である。この場合、エポキシ化合物の使用量が5重量部未満では、硬化速度の改善効果が低下する傾向があり、一方500重量部を超えると、硬化物であるポリカルボジイミドの耐熱性が低下する傾向がある。

【0059】本発明の(B)ポリカルボジイミドは、熱硬化性であり、熱硬化していたいものを用いて他成分と

16

の溶融混練り時に硬化させることが好ましいが、一部硬化したもの、または完全硬化したものを用いてもよい。また、本発明の(B)ポリカルボジイミドは、(A)成分中に分散粒子として分散していることが好ましい。

(C)成分は、(A)成分中に分散する場合、(B)成分中に分散する場合、また(A)~(B)両成分中に分散する場合がある。従って、との分散粒子(B)は、

(B)成分単独の場合、(B)成分に他成分を含有する場合もある。

【0060】本発明の樹脂組成物中の(B)成分の分散 粒子の平均粒径は、好ましくは 500μ m以下、さらに 好ましくは 100μ m以下、特に好ましくは $0.01\sim50\mu$ mである。ことでいう平均粒径は、重量平均であり、この平均粒径は、電子顕微鏡で組成物の切片を観察する方法などにより測定することができる。ここで、重量平均粒径は、以下の式で計算されたものである。重量平均粒径(R) = $\Sigma n_1 R_1$ $1/\Sigma n_1 R_1$

nı;分散粒子個数

R.; n. の粒径〔粒径は、少なくとも500個以上 (n.≥500)測定する。〕

電子顕微鏡観察における分散粒径は、必ずしも真円形を 保っているものではなく、粒子の最長直径と最短直径の 平均値を粒径とする。この平均粒径は、(A)成分、

(B)成分、(C)成分の使用量、(A)成分/(B)成分/(C)成分の溶融粘度、混練り時の剪断力、各成分の添加順序などによって、容易に調整することができる。

【0061】本発明の樹脂組成物中の(A)成分と(B)成分の重量割合〔(A)/(B)〕は、30/70~99/1、好ましくは40/60~98/2、さらに好ましくは50/50~95/5、特に好ましくは60/40~95/5である。(A)成分の使用量が30重量%未満〔(B)成分が70重量%を超える〕では、衝撃強さが低下し好ましくなく、一方99重量%を超えると〔(B)成分が1重量%未満〕、耐熱性の改良効果がみられない。

【0062】次に、(C)成分としては、ポリアミド系 エラストマー、ポリエステル系エラストマー、アクリル ゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、変性ポリオレフィ ンおよび変性ゴムの群から選ばれた少なくとも1種が挙 げられる。

【0063】 CCで使用されるポリアミド系エラストマーとしては、炭素数6以上のアミノカルボン酸もしくはラクタム、またはm+nが12以上のナイロンmn塩などからなるハードセグメント(X)と、ポリオール、例えばポリ(アルキレンオキシド)グリコールなどのソフトセグメント(Y)から構成されたものである。CCで、XとYの比率は、 $X/Y=95/5\sim5/95$ 重量%の範囲のものが好ましく使用される。

硬化性であり、熱硬化していないものを用いて他成分と 50 【0064】上記炭素数6以上のアミノカルボン酸もし

くはラクタム、またはm+nが12以上のナイロンmn 塩などからなるハードセグメント(X)としては、ω-アミノカプロン酸、ω-アミノエナン酸、ω-アミノカ プリル酸、ω-アミノベルゴン酸、ω-アミノカプリン 酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン 酸などのアミノカルボン酸;カプロラクタム、ラウロラ クタムなどのラクタム類:ナイロン6,6、ナイロン 6, 10、ナイロン6, 12、ナイロン11, 6、ナイ ロン11, 10、ナイロン12, 6、ナイロン11, 1 2、ナイロン12, 10、ナイロン12, 12などのナ 10 合などによって得られるポリエステルをハードセグメン イロン塩が挙げられる。

【0065】また、ポリオールなどのソフトセグメント (Y) としては、ポリエチレングリコール、ポリ(1, 2-および1、3-プロピレンオキシド)グリコール、 ポリ (テトラメチレンオキシド) グリコール、ポリ (へ キサメチレンオキシド)グリコール、エチレンオキシド とプロピレンオキシドとのブロックまたはランダム共重 合体、エチレンオキシドとテトラヒドロフランとのブロ ックまたはランダム共重合体などが挙げられる。また、 ボリオールなどのソフトセグメント(Y)として、ビス 20 アルコキシまたはハロゲン置換体なども含まれる。ま フェノールA、ヒドロキノンなどの2価フェノールを含 有したものも使用することができる。これらのソフトセ グメント (Y) のゲルパーミエーションクロマトグラフ ィー(GPC)の数平均分子量(Mn)は、好ましくは 200~6,000、さらに好ましくは250~4,0 00である。

【0066】なお、本発明において、ポリ(アルキレン オキシド)グリコール (Y)の両末端を、アミノ化また はカルボキシル化して用いてもよい。上記(X)成分と テル結合またはアミド結合であることができる。また、 このような結合を形成する際に、ジカルボン酸やジアミ ンなどの第3成分を添加することもできる。

【0067】ととで使用されるジカルボン酸の例として は、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレ ン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカ ルボン酸、ジフェニルー4、4-ジカルボン酸、ジフェ ノキシエタンジカルボン酸、3-スルホイソフタル酸ナ トリウムなどの芳香族ジカルボン酸、1,4-シクロへ キサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボ 40 ン酸、ジシクロヘキシルー4、4-ジカルボン酸などの 脂肪族ジカルボン酸、コハク酸、シュウ酸、アジビン 酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸などの脂肪族ジ カルボン酸、およびこれらのジカルボン酸の混合物など が挙げられ、特にテレフタル酸、イソフタル酸、1,4 -シクロヘキサンジカルボン酸、セバシン酸、アジピン 酸、ドデカンジカルボン酸が、重合性、色調および物性 の点から好ましく用いられる。

【0068】また、ジアミンの例としては、ヘキサメチ レンジアミン、テトラメチレンジアミン、メタキシリレ 50 ルとソフトセグメントであるポリオールとの結合は、上

ンジアミンなどの脂肪族ジアミン、フェニレンジアミン などの芳香族ジアミンなどが挙げられる。

【0069】ポリアミド系エラストマーの還元粘度カ ",, (ギ酸溶液中、0.5g/100ml、25℃で測 定)は、好ましくは0.5~3.0である。

【0070】また、ポリエステル系エラストマーとして は、ジカルボン酸化合物とジヒドロキシ化合物との重縮 合、オキシカルボン酸化合物の重縮合、ラクトン化合物 の開環重縮合、あるいはこれらの各成分の混合物の重縮 トとし、ポリオールをソフトセグメントとしたブロック 共重合体である。なお、ハードセグメントは、ホモポリ エステルでもコポリエステルのいずれを用いてもよい。 【0071】ポリエステル系エラストマーに使用される ジカルボン酸化合物としては、テレフタル酸、イソフタ ル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン 酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルエタ ンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、アジピ ン酸、セパシン酸などが挙げられ、これらのアルキル、 た、これらのジカルボン酸化合物は、エステル形成可能 な誘導体、例えばジメチルエステルのような低級アルコ ールエステルの形で使用することも可能である。これら のジカルボン酸化合物は、1種単独で使用することも、 あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0072】また、ポリエステル系エラストマーに使用 されるジヒドロキシ化合物としては、エチレングリコー ル、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペン チルグリコール、ブテンジオール、ハイドロキノン、レ (Y)成分との結合は、各成分の末端基に対して、エス 30 ゾルシン、ジヒドロキシジフェニルエーテル、シクロへ キサンジオール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニ ル)プロバンなどが挙げられ、ポリオキシアルキレング リコールおよびこれらのアルキル、アルコキシまたはハ ロゲン置換体も含まれる。これらのジヒドロキシ化合物 は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混 合して用いることもできる。

> 【0073】さらに、ポリエステル系エラストマーに使 用されるオキシカルボン酸化合物としては、オキシ安息 香酸、オキシナフトエ酸、ジフェニレンオキシカルボン 酸などが挙げられ、これらのアルキル、アルコキシおよ びハロゲン置換体も含まれる。とれらのオキシカルボン 酸化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種 以上を混合して用いることもできる。また、ポリエステ ル系エラストマーの製造のために、ε-カプロラクトン などのラクトン化合物を用いることもできる。

【0074】なお、ポリエステル系エラストマーのソフ トセグメントに使用されるポリオールとしては、上記ポ リアミド系エラストマーの製造に用いられるものが全て 使用される。また、ハードセグメントであるポリエステ /10分であるものが好ましい。

記ポリアミド系エラストマーで記載された方法で行なう ことができる。ポリエステル系エラストマーの極限粘度 〔n〕(o-クロロフェノール、35℃で測定)は、 0.5~2.5が好ましい。

【0075】(C)成分として用いられるアクリルゴ ム、シリコーンゴム、フッ素ゴムとしては、公知のもの が全て使用することができる。

【0076】(C)成分として用いられる変性ポリオレ フィンとしては、ポリオレフィン系ゴムあるいはポリオ レフィン系樹脂を、官能基で変性したものが挙げられ る。ここで、ポリオレフィン系ゴムとしては、αーオレ フィン系共重合体である。ととで使用されるα-オレフ ィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、3 ーメチルブテンー1、3-メチルペンテン-1、4-メ チルペンテン-1などが挙げられる。好ましいポリオレ フィン系ゴムとしては、エチレンと他のα-オレフィン との共重合体 (エチレン $-\alpha$ - オレフィン系ゴム) であ り、ブロック共重合体あるいはランダム共重合体が挙げ られる。特に好ましい他のα-オレフィンは、プロピレ ンである。上記エチレン-α-オレフィン系ゴムのエチ レン含有量は、10~90重量%、好ましくは20~8 0重量%、さらに好ましくは30~70重量%である。 【0077】一方、上記ポリオレフィン系樹脂として は、上記のα-オレフィンの単独重合体やこれらの共重 合体などが挙げられる。代表例としては、高密度、中密 度あるいは低密度のポリエチレンや、直鎖状の低密度ポ リエチレン、超高密度ポリエチレン、プロピレン単独重 合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体やランダ ム共重合体、プロピレン単独重合体、プロピレンーエチ レンブロック共重合体やランダム共重合体、プロビレン 30 - エチレン - ジェン化合物共重合体などのポリプロピレ ン類、ポリプテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1な どを挙げることができるが、これらの中で、結晶性のポ リエチレンおよび結晶性のポリプロピレンが好ましく、 特に結晶性のポリプロピレンが好適である。

【0078】結晶性のポリプロピレンとしては、例えば 結晶性を有するアイソタクティックポリプロピレンや、 エチレン単位の含有量が少ないエチレンープロピレンラ ンダム共重合体からなる共重合部またはプロピレン単独 重合体からなるホモ重合部とエチレン単位の含有量が比 40 較的多いエチレンープロピレンランダム共重合体からな る共重合部とから構成された、いわゆるプロピレンブロ ック共重合体として市販されている、実質上、結晶性の プロピレンとエチレンとのブロック共重合体、あるいは このブロック共重合体における各ホモ重合部または共重 合部が、さらにブテン-1などのα-オレフィンを共重 合したものからなる、実質上、結晶性のプロピレンーエ チレンーαーオレフィン共重合体などが、好ましいもの として挙げられる。ととで用いられるポリオレフィン系 樹脂は、メルトインデックス(MI)が0.5~60g 50 【0083】また、本発明の樹脂組成物には、公知のカ

【0079】上記ポリオレフィン系ゴムあるいはポリオ レフィン系樹脂の変性に用いられる官能基としては、エ ステル基、カルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基、 アミド基、アミノ基、水酸基、オキサゾリン基などであ る。この変性に用いられる官能基含有ビニル系単量体と しては、上記官能基含有(ゴム強化)スチレン系樹脂に 用いられる各種官能基含有ビニル系単量体が挙げられ る。また、変性方法としては、◆上記官能基含有ビニル 10 系単量体を、ポリオレフィン系ゴムあるいはポリオレフ ィン系樹脂の重合時に共重合して変性する方法、②ポリ オレフィン系ゴムあるいはポリオレフィン系樹脂と、上 記官能基含有ビニル系単量体および必要に応じて過酸化 物の存在下に、加熱・溶融することで変性する方法、あ るいは3ポリオレフィン系ゴムあるいはポリオレフィン 系樹脂を酸化することで変性する方法などが挙げられ

【0080】(C)成分に用いられる変性ゴムとして は、上記ゴム状重合体の官能基変性ゴムが使用される。 変性方法は、上記変性ポリオレフィンにおいて使用され る方法が挙げられる。上記変性方法①~②において、変 性に使用される官能基含有ビニル系単量体の使用量は、 変性ポリオレフィンあるいは変性ゴム中に、0.1~3 0重量%の範囲であることが好ましく、3の方法で変性 されたポリオレフィンあるいはゴムは、平均で1分子中 に1個以上の官能基が付加されたものが好ましい。以上 の(C)成分は、1種単独で使用することも、あるいは 2種以上を混合して用いることもできる。

【0081】本発明の樹脂組成物における(C)成分の 使用量は、(A)+(B)成分の合計量100重量部に 対し、1~300重量部、好ましくは1~250重量 部、さらに好ましくは5~200重量部である。1重量 部未満、あるいは300重量部を超えた領域では、衝撃 強さが劣る。なお、本発明の(C)成分には、さらに上 記ゴム状重合体を適宜配合して使用することができる。 【0082】本発明の樹脂組成物には、機械的性質を向 上させる目的で、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、金 属フレーク、ガラスピーズ、ワラストナイト、ロックフ ィラー、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、ガラスフレ ーク、ミルドファイバー、カオリン、硫酸バリウム、黒 鉛、二硫化モリブデン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛ウ ィスカー、チタン酸カリウムウィスカー、セルロース性 物質などの充填材を、1種単独で使用することも、ある いは2種以上を混合して用いることもできる。 これらの 充填材のうち、ガラス繊維および炭素繊維の形状として は、 $6\sim60\mu$ mの繊維径と 30μ m以上の繊維長を有 するものが好ましい。これらの充填材は、本発明の樹脂 組成物100重量部に対し、通常、5~150重量部の 範囲で用いられる。

ップリング剤、抗菌・防カビ剤、発泡剤、難燃剤、酸化 防止剤、可塑剤、着色剤、滑剤、耐候剤、帯電防止剤、 伸展油、メタリック顔料、フッ素樹脂、シリコーンオイ ルなどの添加物を配合することができる。

【0084】本発明の樹脂組成物は、各種押し出し機、 バンバリーミキサー、ニーダー、ブラベンダー、ロー ル、ヘンシェルミキサー、フィーダールーダーなどを用 い、各成分を混練りすることにより得られる。混練り温 度は、好ましくは100~350℃、さらに好ましくは 際しては、各成分を一括して混練りしてもよく、数回に 分けて添加混練りしてもよい。混練りは、押し出し機、 ニーダー、バンバリーミキサー、ロール、ブラベンダー などで混練りしてもよく、その後、押し出し機でペレッ ト化することもできる。

【0085】混練りの際に、(B)成分であるポリカル ボジイミドは、上記のように、硬化、半硬化もしくは未 硬化の状態で添加・使用することができる。このとき、

(B)成分の平均粒径を、好ましくは500µm以下、 さらに好ましくは100µm以下、特に好ましくは0. 01~50μmに微粉化したものを使用してもよい。

【0086】(B)成分の好ましい使用方法は、

(A)、(C)成分の溶融混練り中に(B)成分を硬化 させる方法である。(B)成分を(A)、(C)成分の 溶融混練り中の硬化させることで、耐熱性、耐衝撃性の 一段と優れた樹脂組成物が得られる。このときの(B) 成分は、未硬化あるいは半硬化のものが使用でき、これ らの混合物を使用してもよい。未硬化の(B)成分を使 用することで、得られる組成物中に(B)成分の分散形 態を溶融混練り時に制御し易く、さらに(B)成分と反 30 ×;変形が大きい。 応可能な第3成分を導入し易いために好ましい。その結 果、本発明の樹脂組成物は、好適な機械的特性を有する てとになる。また、半硬化の(B)成分を使用すること で、得られる組成物中の(B)成分が比較的均一な粒子 形状をとり、なおかつ(B)成分の分散性が一段と向上 するため好ましい。

【0087】(A)、(C)成分の溶融混練り中に

(B) 成分を硬化させる際、(B) 成分として、上記未 硬化および/または半硬化のものと併用して、硬化した 他の(B)成分を、好ましくは(B)成分中に99重量 40 %以下、さらに好ましくは90重量%以下、特に好まし くは10~80重量%の範囲で使用することができる。 【0088】なお、上記の「未硬化」、「半硬化」、

「硬化」の定義は、同業者間および世間一般的なものと 何ら変わらない。すなわち、未硬化とは、その成分が三 次元的架橋構造を形成しておらず、溶媒に可溶である状 態を指す。また、半硬化とは、三次元的架橋構造を一部 もしくは大部分で形成し、未硬化部分が可溶な溶媒を用 いたときの抽出量(溶出量)が好ましくは0.1重量% くは1重量%以上を指す。さらに、硬化とは、上記溶媒

での抽出量が、好ましくは0.1重量%未満、さらに好 ましくは0.5重量%未満、特に好ましくは1重量%未 満を指す。

【0089】とのようにして得られる本発明の樹脂組成 物は、射出成形、シート押し出し、真空成形、異形押し 出し成形、ブロー成形、発泡成形、射出プレス成形、ガ ス注入成形などによって、各種成形品に成形することが できる。上記成形法によって得られる各種成形品は、そ 150~300℃である。また、各成分を混練りするに 10 の優れた性質を利用して、車両分野の内装・外装剤、○ A・家電分野、建材・住設分野、スポーツ・レジャー分 野、サニタリー分野、雑貨分野などの幅広い分野の各種 パーツ、ハウジング、シャーシーなどに使用することが

[0090]

できる。

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に 説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の 実施例に何等制約されるものではない。なお、実施例 中、部および%は特に断らない限り重量基準である。ま 20 た、実施例中の各種評価は、次のようにして測定した値 である。

【0091】数平均分子量(Mn)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) に より、ポリスチレン換算として求めた。

射出成形で得た箱型の成形品を、100℃のギヤオーブ ン中に1時間放置し、その後、取り出して形状の変化を 調べ、評価した。

○;変形が少ない。

衝撃強さ

ASTM D648に準じて、厚み1/4"、ノッチ付 き、23 °Cの環境温度でアイゾットインパクト(IZ) を測定した。単位は、kgf·cm/cmである。

【0092】参考例

本発明の実施例および比較例に使用される各成分は、次 のとおりである。

ゴム状重合体(a)-1~(a)-5の調製

本発明の(A)成分である(ゴム強化)スチレン系樹脂 に用いられるゴム状重合体として、表1のものを用い た。

<u>(ゴム強化)スチレン系樹脂および変性(ゴム強化)ス</u> <u>チレン系樹脂(A)-1~(A)-11の調製</u>

上記ゴム状重合体(a)-1~(a)-5の存在下に、 各種単量体成分をグラフト重合した樹脂、およびゴム状 重合体を存在させず、単量体成分のみを重合した樹脂を それぞれ得た。これらの樹脂の組成を表2に示す。な

- お、(A)-1、(A)-3、(A)-6、(A)-
- 8、(A)-10は乳化重合で、(A)-2、(A)-
- 以上、さらに好ましくは0. 5重量%以上、特に好まし 50 4、(A)-5、(A)-7、(A)-11は溶液重合

23

で得た。また、(A) - 11は、スチレンと無水マレイン酸共重合体を重合したのち、無水マレイン酸の一部をアニリンでイミド化して得た。

【0093】熱可塑性樹脂(A)-12

透明ABS樹脂として、日本合成ゴム(株)製、#58 を用いた。

熱可塑性樹脂(A)-13

ポリアミド樹脂として、ナイロン6 (東レ (株) 製、アミランCM1017)を用いた。

熱可塑性樹脂(A)-14

熱可塑性ポリエステル樹脂として、ポリブチレンテレフ タレート(PBT)〔カネボウ(株)製、PBT-12 4〕を用いた。

熱可塑性樹脂(A)-15

ボリカーボネートとして、帝人化成(株)製、パンライトL-1225を用いた。

【0094】<u>ポリカルボジイミド(B)-1~(B)-</u>3の調製

(B) - 1;ポリカルボジイミドを、次の方法により得た。ジフェニルメタン-4,4′-ジイソシアネート (MDI)50gと、フェニルイソシアネート3.1gとを、シクロヘキサノン200g中で、1-フェニルー3ーメチル-2-ホスホレン-1-オキシド0.044gの存在下、80℃で4時間反応させて、ポリカルボジイミド(P-MDI)(Mn=3,500)の溶液を得た。その後、分別し、乾燥した。

【0095】(B)-2;変性ポリカルボジイミドを次の方法により得た。上記ポリカルボジイミド溶液に、反応性化合物としてトリメリット酸無水物3.8gを添加し、20℃で3時間反応して、Mnが3,800の変性 30ポリカルボジイミドの溶液を得た。その後、分別し乾燥した。赤外線分光測定の結果、この変性ポリカルボジイミドは、カルボジイミド単位に特有の赤外線吸収(波数2,150~2,100cm⁻¹)、およびカルボン酸無水物に特有の赤外線吸収(波数1,850~1,780cm⁻¹)を有することを確認した。

【0096】(B) -3; エポキシ化合物を併用した変性ポリカルポジイミドを、次のようにして得た。上記変性ポリカルポジイミド溶液に、エポキシ化合物として、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル誘導体〔油化 40シェルエポキシ(株)製、エピコート828〕からなるエポキシ樹脂を、上記溶液中の変性ポリカルボジイミド固形分20gに対し、20gを添加したのち、孔径1 μ mのフィルターを用いて加圧ろ過し、さらに溶液に対する全固形分濃度が20%となるように、シクロヘキサノンを添加して、溶液を調製した。その後、真空脱泡して、ベースト状の樹脂を得た。

【0097】(C)成分の調製

(C) −1;ポリアミド系エラストマー

ポリアミド6オリゴマー/ポリエチレングリコール (P 50

24

EG1500) = 50/50%のマルチブロック共重合体からなり、ギ酸(25℃、濃度0.5g/100m 1)で測定した還元粘度2.0のものを用いた。

(C)-2;ポリエステル系エラストマー

PBTオリゴマー/ポリテトラメチレングリコール= 40/60%のマルチブロック共重合体からなり、o-クロロフェノール溶媒で35%で測定した極限粘度1.5のものを用いた。

【0098】(C)-3;変性エチレン-プロピレン共 10 重合ゴム

エチレンープロピレン共重合ゴム [日本合成ゴム(株) 製、EP-01P] 100部に対し、無水マレイン酸 1 部、有機過酸化物 [化薬ヌーリー (株) 製、カヤヘキサ AD】0.3部を混合し、押し出し機で溶融混練りし、 エチレンープロピレン共重合ゴムに無水マレイン酸を付 加させたものを用いた。

(C)-4:変性ポリプロピレン

ポリプロピレン〔三菱化学(株)製、ブロックタイプの ポリプロピレンBC-3〕100部に対し、無水マレイ 20 ン酸1部、有機過酸化物〔化薬ヌーリー(株)製、カヤ ヘキサAD〕0.3部を混合し、押し出し機で溶融混練 りして得られた無水マレイン酸変性ポリプロピレンを用 いた

(C) -6;シリコーンゴム(ポリジメチルシロキサンゴム)

【0099】実施例1~24、比較例1~4

樹脂組成物の調製は、上記成分を水分量0.1%以下まで乾燥し、表3~7の配合処方で混合し、ニーダーを用い、設定温度200℃で溶融混練りし、その後、フィーダールーダーでペレット化した。得られたペレットを、水分量0.1%以下まで乾燥し、射出成形機で試験片を作製し、上記評価方法で評価した。評価結果を表3~7に示す。

【0100】表3~6から明らかなように、実施例1~24は、いずれも耐熱性および耐衝撃性に優れている。 これに対し、表7から明らかなように、比較例1は、

(A)成分の配合割合が本発明の範囲外で多く、(B)成分の使用量が本発明の範囲外で少ない例であり、耐熱性に劣る。比較例2は、(A)成分の配合割合が本発明の範囲外で少なすぎ、(B)成分の使用量が本発明の範囲外で多い例であり、耐衝撃性に劣る。比較例3は、得られた組成物中の(C)成分の使用量が本発明の範囲外で少ない例であり、衝撃強さが劣る。比較例4は、本発明の(C)成分の使用量が本発明の範囲外で多い例であり、衝撃強さが劣る。

[0101]

【表 1 】

24

ゴム状重合体	内容	備考
(a) -1	ポリプタジエン	ラテックス、平均粒
(a) -2	ポリプタジエン	径=3,500 A 日本合成ゴム (株)
(a) -3	ポリオルガノシロキサンゴム	製、BR02Lラテックス、平均粒
(a) -4	エチレン-プロピレン-エチリデンノ ルポルネン共重合ゴム	径=2,000 A —
(a) -5	水素化ポリスチレンーポリプタジエン ーポリスチレンプロック共重合ゴム	スチレン含量 =30%

[0102]

* *【表2】

熱可塑性 樹脂種類	ゴム	伏重合体	単量体成分(部)							
WALLES.	種類	部	スチ	アクリ	メタ	無水	ヒドロ	N-フ		
		(ラテッ	レン	ロニト	クリ	マレ	キシエ	ェニル		
	1	クスは、		リル	ル酸	イン	チルア	マレイ		
		固形分換				酸	クリレ	3 %		
		算)					ート			
(A)-1	(a)-1	40	45	15	-	_	_	_		
(A)-2	(a)-2	30	52	18	-	-	_	-		
(A)-3	(a)-3	40	45	15	-	-	-	-		
(A)-4	(a)-4	30	52	18	-	-	-	-		
(A)-5	(a)-5	30	52	18	-	-	_	~		
(A)-6	(a)-1	40	42	14	4	-	-	-		
(A)-7	-	-	7 5	25	-	-	_	- 1		
(A)-8	-	-	70	24	6	-	_	-		
(A)-9	-	-	70	24	-	6	-	-		
(A)-10	-	-	70	24	-	-	6 .	-		
(A)-11	-	-	60	-	-	6	-	34		

[0103]

【表3】

実施			評值	近結果				
例	(A)	成分	(B)	成分	(C)	成分	耐熱性	衝撃強さ
	種類	部	種類	部	種類	部		(12)
1	(A)-1 (A)-8 (A)-7	40 20	(B)-1	20	(C)-1	5	0	25
2	(A) -8	20 40 20	(B)-1	20	(C)-1	5	0	25
3	(A) -7 (A) -2 (A) -8	20 40 20	(B)-1	20	(C)-1	5	0	22
4	(A)-7 (A)-4 (A)-8	20 40 20	(B)-1	20	(C)-1	5	0	22
5	(A)-7 (A)-5 (A)-8	20 40 20	(B)-1	20	(C)-1	5	0	22
6	(A)-7 (A)-1 (A)-8	20 20 20	(B) -1	20	(C)-1	5		27
	(A)-6 (A)-7	20 20 20						

【表4】

[0104]

実施				評价	西結果			
例	(A)	成分	(B)	成分	(C)	成分	耐熱性	衝撃強さ
	種類	部	種類	部	種類	部		(12)
7	(A)-1 (A)-9 (A)-7	40 20 20	(B)-1	20	(C)-1	5	0	25
8	(A)-1 (A)-10 (A)-7	40 20 20	(B)-1	20	(C)-1	5	0	25
9	(A)-1 (A)-11 (A)-7	40 20 20	(B)-1	20	(C)-1	5	0	23
10	(A)-12	80	(B)-1	20	(C)-1	5		20
11	(A)-13	80	(B)-1	20	(C)-1	5	0000	21
12	(A)-14	80	(B)-1	20	(C)-1	5	0	20
13	(A)-1 (A)-8 (A)-7 (A)-15	20 20 20 20	(B)~1	20	(C)-1	5	0	32
14	(A)-1 (A)-8 (A)-7	40 20 20	(B)-2	20	(C)-1	5	0	25

[0105]

~

実 施			評価結果					
例	(A)	成分	(B)	成分	(C)	成分	耐熱性	衝撃強さ
	種類	部	種類	部	種類	部		(12)
15	(A)-1	40	(B)-3	20	(C)-1	5	0	25
	(A)-8	20		1				
	(A)-7	20	l .]		
16	(A)-1	40	(B)-1	20	(C)-2	5	0	25
	(A)-8	20						
	(A)-7	20	•					
17	(A)-1	40	(B)-1	20	(C)-3	5	0	25
	(A)-8	20	i .					
	(A)-7	20					ĺ	
18	(A)-1	40	(B)-1	20	(C)-4	5	0	18
	(A)-8	20						
	(A)-7	20						
19	(A)-1	40	(B)-1	10	(C)-1	5	0	25
	(A)-8	20						
	(A)-7	30						
20	(A)-1	40	(B)-1	30	(C)-1	5	0	25
	(A)-8	20						
	(A)-7	10						

[0106]

* *【表6】

実施			評価結果					
例	(A)	成分	(B)	成分	(C)	成分	耐熱性	衝撃強さ
	種類	部	種類	部	種類	部		(12)
21	(A)-1 (A)-8 (A)-7	40 20 20	(B)-1	20	(C)-1	30	0	47
22	(A) -8 (A) -7	20 60	(B)-1	20	(C)-1	5	0	15
23	(A)-1 (A)-8 (A)-7	40 20 20	(B)-1	20	(C)-5	5	0	25
24	(A)-1 (A)-8 (A)-7	40 20 20	(B)-1	20	(C)-6	5	0	25

[0107]

比較			評価結果					
例	(A)	成分	(B)	成分	(C)	成分	耐熱性	衝撃強さ
	種類	部	種類	部	種類	部		(IZ)
1	(A)-1 (A)-8	40 20	(B)-1	0.5	(C)-1	5	×	11
2	(A)-7 (A)-1 (A)-8	39. 5 5 5	(B)-1	90	(C)-1	5	0	2
3	(A) -1 (A) -8	40 20	(B)-1	20	(C)-1	0.5	0	10
4	(A)-7 (A)-1	20 40	(B)-1	20	(C)-1	400	0	5
	(A)-8 (A)-7	20 20						

[0108] 【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、耐熱性および衝 撃強度に優れており、広範囲の分野、例えばOA・家電* などの幅広い分野に使用することができる。

20米分野、車両、船舶分野、家具・建材などの住宅関連分 野、サニタリー分野、玩具・スポーツ分野、その他雑貨

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶		識別記号	庁内整理番号	FΙ			技術表示箇所
C 0 8 L	33/08	LJA		C08L	33/08	LJA	
	51/04	LKY			51/04	LKY	
	67/00	LPA			67/00	LPA	
	77/00	LQS			77/00	LQS	
	83/04	LRY			83/04	LRY	